

京都大学教育研究振興財団助成事業  
成 果 報 告 書

平成28年 9月 20日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 辻 井 昭 雄 様

所属部局・研究科 工学研究科

職 名・学 年 博士後期課程2年

氏 名 平 出 翔太郎

助 成 の 種 類	平成28年度・研究者交流支援・在外研究短期助成		
研 究 課 題 名	ソフト多孔性結晶が示す同位体認識機構の解明と応用展開		
受 入 機 関	ピッツバーグ大学 Dr. Karl Johnson研究室		
渡 航 期 間	平成28年 7月 1日 ～ 平成28年 8月31日		
成 果 の 概 要	タイトルは「成果の概要／報告者名」として、A4版2000字程度・和文で作成し、添付して下さい。「成果の概要」以外に添付する資料 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> 有( )		
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	775,000 円	
	使用した助成金額	775,000 円	
	返納すべき助成金額	0 円	
	助成金の使途内訳	航空券代	197,860 円
		査証申請関連費	79,147 円
		宿泊費	199,844 円
		日当, 現地交通費等	298,149 円
当財団の助成について	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 助成して頂いた金額, およびその使用用途ともに非常に行き届いたものであると感じました。貴財団の助成を賜りましたことを心より感謝申し上げます。		

## 成果の概要／平出 翔太郎

### はじめに

本研究テーマの最終目標は、近年注目を集めている新規物質群、ソフト多孔性結晶を計算科学的にスクリーニングすることで、水同位体分離材として有用なものを選出することである。本在外研究ではその第一段階として、計算科学分野に精通している Karl Johnson 教授に師事し、シミュレーション技法（第一原理計算および経路積分法）を習得することを目的とした。その際、技法習得の一貫として、多孔性配位錯体の一種である  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{O}_4)]$  (以下 CaSq と表記) の水同位体吸着における特異な物理現象の発現機構解明に取り組み、一定の成果を得たので以下に報告する。

### 研究の背景

CaSq は 0.34 nm の一次元ナノ細孔を有した結晶性材料である。CaSq は室温において水蒸気吸着を示すことが知られているが、その際、単位胞の体積が未吸着時と比較してわずかに収縮していることが我々の *in situ* 粉末 X 線回折測定より確認された。さらに、この体積収縮現象は、水の安定同位体である  $\text{D}_2\text{O}$  を吸着した時のほうがより顕著になることが同種の実験により明らかとなっている。これらの現象の発現機構を解明すべく、第一原理計算（密度汎関数法: DFT）による検討を行った。

### シミュレーション手法

DFT 計算には CP2K パッケージを用い、基底関数には DZVP-MOLOPT-SR を、汎関数には BLYP を選択した。CaSq の水吸着による体積収縮現象を解明するために、以下の 2 つの手法により得られた結晶構造について比較検討を行った: (a) 既報のフレームワーク構造 [C. Robl *et al.*, *Mater Res Bull.* **22**, 373, (1987)] を初期値として、格子定数を含めた構造最適化 (Cell optimization) を行う; (b) 手法 a により得られた構造に、実測の吸着量に対応する数の水分子 (単位胞あたり 12 分子) を追加し、Cell optimization を行う。また、手法 a, b により得られた構造に対し、実験の条件下 [ $T = 288 \text{ K}$ ,  $P = 10^{-3} \text{ Pa}$  (未吸着時) および  $1.7 \text{ kPa}$  ( $\text{H}_2\text{O}$  吸着時)] における NPT アンサンブルでの *ab initio* MD シミュレーションを行った。

### 結果と考察

Cell optimization により得られた CaSq の格子定数を Fig. 1 に示す。なお、CaSq は正方晶 ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) であるため、独立な変数である  $a$  および  $c$  のみ記載している。 $a$ ,  $c$  ともに水分子を包摂した構造の方が未吸着状態の構造と比較して小さくなっており、第一原理計算によって水吸着による体積収縮現象を再現することに成功した。また、水分子を包摂した構造モデルのスナップショット (Fig. 2) からは、ゲスト分子同士で一次元の水素結合チェーン (青色破線) を形成していることが確認でき、さらにゲスト分子とフレームワーク構造に含まれる結晶水との間にも水素結合に準ずる相互作用 (橙色破線) が存在し

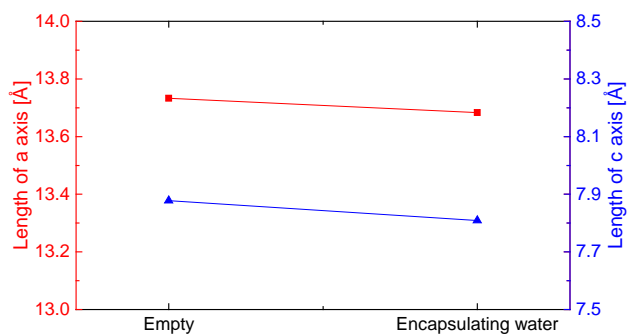


Fig. 1 Cell optimization により得られた未吸着時および水吸着時における CaSq の格子定数

ていることが明らかとなった。次に、*ab initio* MD シミュレーションにより得られた 5–20 ps までの平均の格子定数を Fig. 3 に示す。*ab initio* MD シミュレーションにおいても水吸着に伴う格子定数の減少が確認された。MD シミュレーションの軌跡からも、フレームワーク構造の結晶水とゲスト分子との間に水素結合が形成される様子が確認でき、このホスト–ゲスト間の強い相互作用が水吸着による体積収縮現象の要因であることが示唆された。

また、興味深いことに *ab initio* MD シミュレーションにより得られた未吸着時の CaSq の格子定数は、Cell optimization により得られた値よりも小さいことが分かった。Cell optimization では数学的な手法によりポテンシャルエネルギーが最小となるような構造が得られるため、その構造は絶対零度における構造に相当する。MD シミュレーションにより得られた 288 K における格子定数がそれよりも小さくなるということは、CaSq は負の熱膨張を示す特異な材料であることを示唆している。実際に *in situ* XRD 回折測定(100–288 K)によって、実験的にも負の熱膨張を観測することに成功し、CaSq は一般的な固体とは異なる性質を持つ材料であることが明らかとなった。おわりに

密度汎関数法による構造最適化計算、および MD シミュレーションにより CaSq の水吸着に伴う体積収縮現象の要因を明らかとした。同時に CaSq が負の熱膨張を示す特異な物質であることを、実験・理論計算の両側面から確認することができた。水同位体による体積収縮率の差異については、その解析手法である Feymann の経路積分法の習得(すなわち本在外研究の主目的)自体は滞りなく完了したものの、その計算量の莫大さから滞在期間中では十分な結果を得ることができなかった。しかしながら本研究は、2 研究室の共同研究として発展することとなり、今後は今年度の 10 月より京都大学に導入される新規スーパーコンピュータシステムを用いた大規模計算を実施していく予定である。

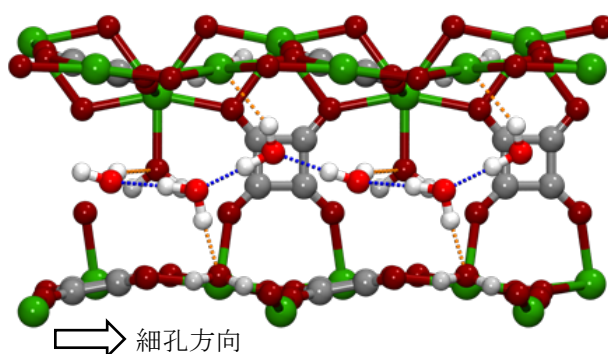


Fig. 2 Cell optimization により得られた水吸着時における CaSq のスナップショット(緑: Ca, 赤: O, 灰: C, 白: H, 青線: ゲスト分子同士の水素結合, 橙線: ゲスト分子と結晶水との水素結合)

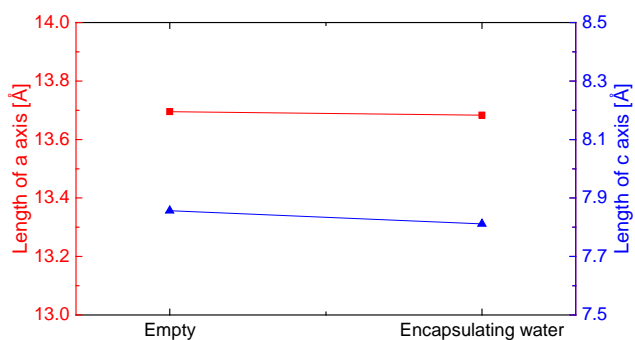


Fig. 3 MD シミュレーションおよび XRD パターンより解析した CaSq の格子定数